

KÜLÖNBÖZŐ VÍZMINTA TÍPUSOK KATIONJAINAK MEGHATÁROZÁSA IONKROMATOGRÁFIÁS MÓDSZERREL[⊗]

DETERMINATION OF CATIONS IN DIFFERENT TYPES OF WATER SAMPLES BY ION CHROMATOGRAPHY

IZBÉKINÉ SZABOLCSIK Andrea¹, BODNÁR Ildikó PhD²

¹PhD hallgató, ²tanszékvezető, főiskolai tanár
Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék
4028, Debrecen, Ótemető utca 2-4.

¹szabolcsikandi@eng.unideb.hu, ²bodnari@eng.unideb.hu

Kivonat: A környezetvédelemben egyre nagyobb teret hódít az ivóvíz, felszíni és felszín alatti vizek, talajminták stb. ionos komponensek meghatározásánál az ionkromatográfiás (IC) mérési módszer alkalmazása. A célunk az, hogy ionkromatográfiás mérések alkalmával olyan módszereket dolgozzunk ki, amellyel növelhető a különböző típusú vízminták anionos és kationos komponenseinek elemzési pontossága és teljesítménye. Jelen tanulmányban bemutatjuk a különböző típusú vízmintákban (ivóvíz, felszíni víz, szennyvíz stb.) meghatározott kationok körét és a módszerfejlesztésre irányuló kezdeti kísérleteink eredményeit.

Kulcsszavak: ionkromatográfia, kationok, ionok meghatározása, kromatogram, módszerfejlesztés

Abstract: The role of ion chromatography (IC) in the ionic components determination of drinking water, surface water, groundwater, subsoil water, etc. is increasing in environment protection. Our aim is to develop methods for the ion chromatographic system, with which we can increase the precision and accomplishment of the qualification of anionic and cationic components of the different type water samples. In this paper we present the cations determination in different types of water samples (drinking water, surface water, sewage water, etc.) and the results of our experiments aiming methodology development.

Keywords: ion chromatography, cations, determination of ions, chromatogram, method development

1. BEVEZETÉS

Már évek óta foglalkozunk különböző vízminták elemzésével. A vizek minősítése alkalmával ismertük meg a vizek ionos komponenseinek meghatározására szolgáló ionkromatográfiás mérési módszert. A számos ionkromatográfiás mérés során felmerült bennünk az a kérdés, hogy hogyan is tudnánk pontosabb, gyorsabb elemzést végezni.

Az általunk alkalmazott ionkromatográfia különböző anionokat és kationokat tudunk meghatározni ugyanazon mintából. Jelen tanulmányban bemutatjuk a különböző vízmintákban meghatározott kationokat és a módszerfejlesztésre irányuló kezdeti kísérleteink eredményeit. Ismertetjük azt, hogy a kolonnatér hőmérsékletének változtatása, milyen hatást gyakorol az ionelválasztásra.

Kationok esetében széleskörű háttérkutató munkát végeztünk, de nem találtunk olyan tanulmányt, melyben hőmérsékletváltoztatás hatását vizsgálták volna. A kationok meghatározására többféle elemanalitikai módszer is létezik. Napjainkban a kationokat elsősorban atomspektroszkópiai módszerekkel (Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriás (ICP), ICP-MS¹ vagy atomabszorpciós módszerrel (láng-, grafitekemencés módszerek)) határozzuk meg [1,2,5]. Ezért lehet az, hogy az IC kutatás területén a kationok meghatározása nem kapott nagyobb hangsúlyt. Azt kiemelnénk, hogy ezekkel a módszerekkel nem határozható meg az ammónium-ion tartalom, míg ezzel szemben IC-vel a különböző folyadék halmazállapotú minták ezen ionkoncentrációja mérhető [3,4]. Az ammónium-iont

[⊗] Szaklektorált cikk. Leadva: 2013. november 19., Elfogadva: 2013. december 01.

Reviewed paper. Submitted: 19. 11, 2013. Accepted: 01. 12, 2013.

Lektorálta: KECZÁNNÉ ÜVEGES Andrea / Reviewed by Andrea KECZÁNNÉ ÜVEGES

¹ ICP-MS: induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel.

meghatározhatjuk spektrofotometriás méréssel, illetve klasszikus analitikai módszerekkel. Az atomabszorpciós eljárások monoelemes módszerek, míg az ICP multielemes eljárás.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

A kutatás alkalmával DIONEX ICS-300 típusú ionkromatográfot használtunk, amely alkalmas kationok és anionok meghatározására standard oldatok segítségével. Az anionok és a kationok meghatározása egy időben történik ugyanazon mintából. Az anionok közül ezzel a rendszerrel meghatározható a fluorid-, klorid-, nitrit-, nitrát-, bromid-, foszfát-, és szulfát-ion. Kationok közül mérhetjük a vízminták lítium, nátrium, ammónium-ion, kálium, magnézium és kalcium tartalmát. Az 1. táblázatban összefoglaltuk a standard mérési módszer alapadatait.

1. táblázat: A standard mérési módszer alapadatait összefoglaló táblázat

kolonna	Alapbeállítási adatok	
	anionág	kationág
eluens	8 mmol/Na ₂ CO ₃ és 1 mmol/l NaHCO ₃ oldatot	11 mmol/l H ₂ SO ₄ oldat
áramlási sebesség	1,0 ml/min; izokratikus elválasztás ²	
injektált térfogat	25 μl	
hőmérséklet	30 °C	
detektor	vezetőképesség detektor (CD)	
szupresszor	ASRS 300, 4 mm visszaforgatott eluens üzemmód, 25 °C, 43 mA	CSRS 300, 4 mm visszaforgatott eluens üzemmód, 25 °C, 65 mA
futási idő	20 perc	
nyomás 1ml/min áramlási sebességnél	110 bar	66 bar
háttér vezetőképesség	22-24 μS	0,5-1 μS
standard oldat	fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát	lítium, nátrium, ammónium, kálium, magnézium, kalcium

Az ionkromatográfias méréseknél szükség van egy minimális minta előkészítésre, amely egyben jelenti a minták szűrését és az esetleges hígítást is. A mintákat 0,45 μm membránszűrőn szűrtük át fecskendő segítségével. A szűrésre azért van szükség, mert az ionkromatográfias mérések során az egyes mintákban található oldhatatlan részek/anyagok a műszer kapillárisait eltömíthetik, illetve a kolonna élettartamát rövidíthetik.

Mint minden kromatográfias eljárásnál végeredményben itt is egy kromatogramot kapunk, mely mind a minőségi, mind pedig a mennyiségi információk hordozója. Ez az úgynevezett retenciós idő a minőségi adatokról ad felvilágosítást, míg a csúcsalatti terület a különböző ionok mennyiségével arányos [2,3,5].

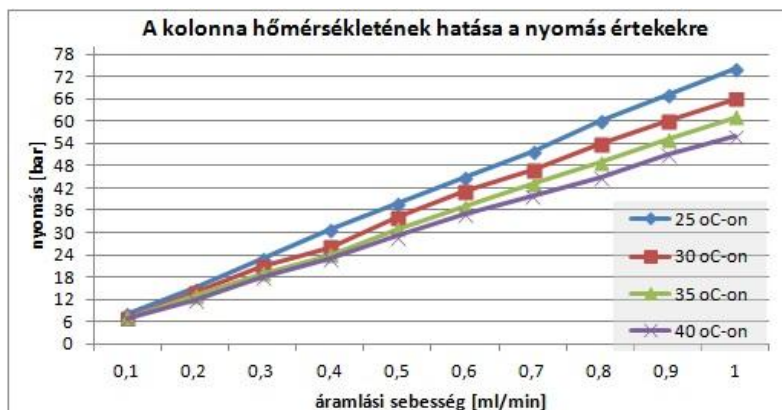
A következő fejezetekben a mérések során kapott eredményeinket ismertetjük.

3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az ionkromatográfias mérések során a kolonna hőmérsékletváltoztatásával a rendszerben uralkodó nyomás értékek is megváltoznak. Az 1. ábrán a kationágon a 4 különböző hőmérsékleten feljegyzett

² izokratikus elválasztás: az mérés során az eluens (mozgófázis) összetétele állandó.

nyomás értékeket ábrázoltuk 0,1 ml/min áramlási sebességtől 1 ml/min áramlási sebességig.



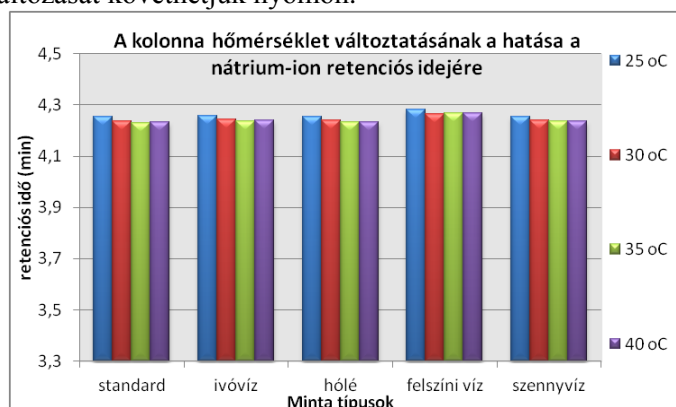
1. ábra: Kationágon a kolonna hőmérsékletének hatása a nyomás értékekre (körülmények: kolonna: CS12; eluens: 11 mmol/l H₂SO₄; áramlási sebesség: 0,1-1ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C, 35 °C és 40 °C; CSRS szupresszor; injektált minta: 25µl) [5]

Az 1. ábrán jól látható, hogy a hőmérséklet változtatás és a nyomás értékek között fordított arányosság van, azaz 25 °C-on 1 ml/min áramlási sebességhez tartozó nyomás 74 bar, még 40 °C-os hőmérsékletre 56 bar tartozik. Ezen változás oka, hogy a hőmérséklet emelésével az eluens viszkozitása csökken, így a rendszerben uralkodó nyomás is csökken és fordítva. Ez alapján magasabb nyomáson/alacsonyabb hőmérsékleten az ionok elválasztási ideje csökkenhet, ha pedig a nyomás csökken/hőmérséklet nő, akkor az elválasztás hosszabb időt vehet igénybe egyes ionok esetében.

3.1. Nátrium-ion vizsgálata

Ebben és a további alfejezetekben a kationokon végzett mérések alkalmával kapott eredményeket ismertetjük. A vizsgált vízminták esetében a meghatározható kationok közül bemutatjuk a nátrium- és kalcium-ionok elemzése folyamán kapott eredményeket. A kapott eredmények vizsgálata alkalmával, nemcsak a retenciós időkben bekövetkezett változtatások vizsgáltuk, hanem a koncentráció értékei is összehasonlítottuk. Minden vizsgált vízminta esetében megállapíthattuk, hogy a különböző hőmérsékleten mért ionkoncentrációk közötti eltérések 5% alattiak. Egy ionkromatográfias mérésnél a 10% alatti eltérések elfogadhatónak minősülnek.

A nátrium-ion vizsgálata azért fontos, mert a klorid-ion kísérő ionja és ezek összekapcsolódva sós képződmények, melyek a talajok elszikesedéséhez (sófelhalmozódáshoz) vezethetnek. A só felhalmozódása (különösen a nátrium sóké) az ökoszisztémára káros [5]. A só megzavarja a növények növekedését azzal, hogy korlátozza a tápanyag-felvételt és rontja a növény rendelkezésére álló víz minőségét [5]. A 2. ábrán a kolonna hőmérséklet változtatásának a függvényében a nátrium-ion retenciós idejének a változását követhetjük nyomon.



2. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a nátrium-ion retenciós idejére (körülmények: kolonna: CS12; eluens: 11 mmol/l H₂SO₄; áramlási sebesség: 0,1-1ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna

hőmérséklete 25 °C, 30 °C, 35 °C és 40 °C; CSRS szupresszor; injektált minta: 25µl[5]

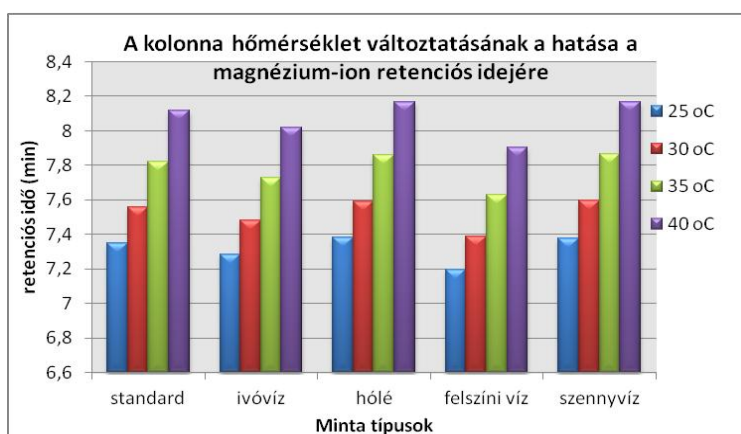
A 2. ábrán jól látható, hogy a nátrium-ion retenciós idejében minimális változás következett be a hőmérséklet emelésével, de ez a változás olyan kismértékű, hogy gyakorlatilag elhanyagolható.

Az összehasonlítás során megállapítottuk a következőket:

- A nátrium-ionra általánosan jellemző a rövid retenciós idő (~4,2 min).
- A hőmérséklet változtatása elhanyagolható mértékben befolyásolja a nátrium-ion retenciós idejét.
- A hőmérsékletváltoztatás nem befolyásolta a kiértékelést minőségét.

3.2. Magnézium-ion vizsgálata

A vizek keménységét a vízben oldott sók mennyisége határozza meg. Az összes keménység (kalcium- és magnézium sók adják) és a változó keménység (hidrogén-karbonátok) különbsége az állandó keménység, mely a kalcium- és magnézium-kloridoktól, szulfátoktól ered, azaz a kalcium- és a magnézium-ion sói határozzák meg a vizek keménységét. A keménység ismerete azért fontos, mert a vizek felhasználhatóságát befolyásolja [1,2,5]. Ionkromatográfiásan meghatározott kalcium és magnézium-ion koncentrációkból kiszámítható az összes keménység mg CaO/l értékben és német keménységi fokban is. A 3. ábrán a magnézium-ionnál tapasztalt változásokat ismertetjük.



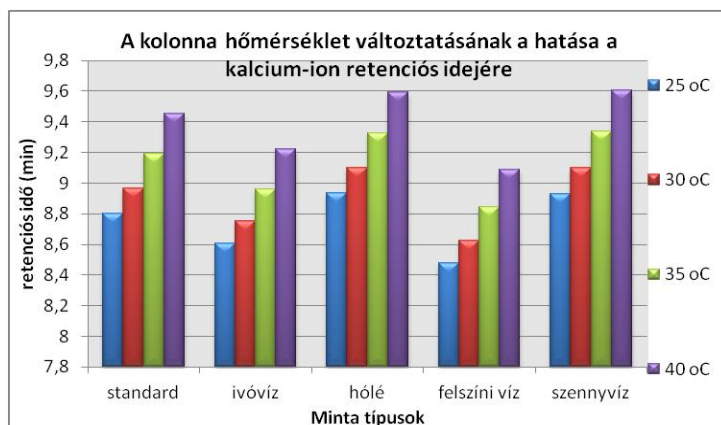
3. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a magnézium-ion retenciós idejére (körülkények: kolonna: CS12; eluens: 11 mmol/l H₂SO₄; áramlási sebesség: 0,1-1ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C, 35 °C és 40 °C; CSRS szupresszor; injektált minta: 25µl) [5]

A 3. ábra azt mutatja, hogy milyen hatást gyakorol a termikus változtatás a magnézium-ionok elúciójára. Alacsonyabb hőmérsékleten (25 °C-on) a magnézium-ion hamarabb jelenik meg, míg ezzel szemben a 40 °C-on mért retenciós idők megnövekedtek (~8,1 min). A vizsgát hőmérséklet tartományon belül retenciós idők növekedése lineáris kapcsolatban van a hőmérséklet emelésével.

A kapott eredmények összevetése után a következőket állapíthatjuk meg, hogy a hőmérséklet változtatása befolyásolta a magnézium-ion retenciós idejét, a hőmérséklet emelésével a magnézium-ionok később eluálódtak.

3.3. Kalcium-ion vizsgálata

A kalcium- és magnézium-ionok határozzák meg a vizek keménységét, ezáltal a felhasználhatóságukat is, ezért fontos ezen ionok vizsgálata. A 4. ábrán mutatjuk be az alkalmazott módszerbeli változtatás hatásait a kalcium elválasztására.

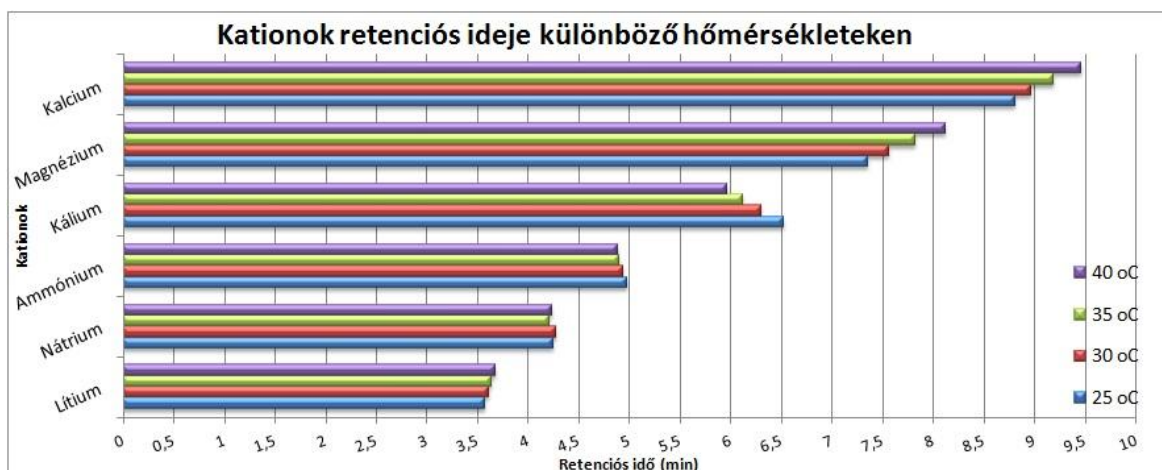


4. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a kalcium-ion retenciós idejére (körülmények: kolonna: CS12; eluens: 11 mmol/l H_2SO_4 ; áramlási sebesség: 0,1-1ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C, 35 °C és 40 °C; CSRS szupresszor; injektált minta: 25 μ l) [5]

A kapott értékek összehasonlítása során megállapítjuk, hogy a kalcium-ionok alacsonyabb hőmérsékleten (25 °C-on) a hamarabb eluálódnak, míg ezzel szemben a 40 °C-on később váltak le a kolonnáról. A retenciós idők növekedése szinte lineáris kapcsolatban van a hőmérséklet emeléssel. A kalcium-ion esetében a vízminta különbözőségének hatása is megfigyelhető.

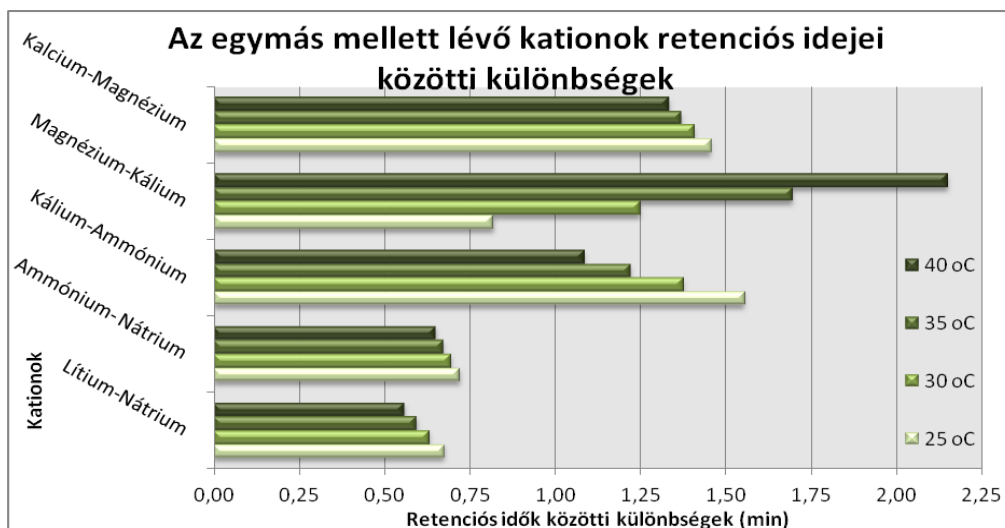
3.4. Kationok retenciós ideje a standard oldatban különböző hőmérsékleten

A méréseink során kapott eredményekből a standard oldatban meghatározott kationok retenciós idejét szemlélteti az 5. ábra. Az ábra alapján megfigyelhető, hogy a retenciós időkben milyen mértékű változások következtek be a hőmérséklet változás hatására. Kiszámoltuk az egymás mellett megjelenő ionok retenciós idejében bekövetkezett eltéréseket, és a kapott eredményeket az 5. ábrán adjuk meg.



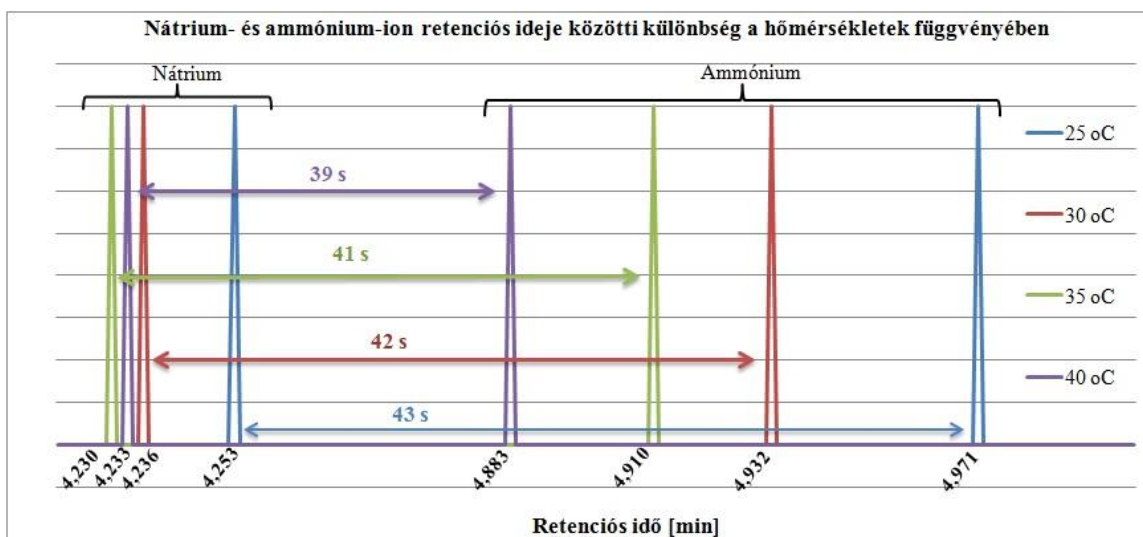
5. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a standard oldatban lévő kationok retenciós idejére [5]

A nátrium-ionnál nem figyeltünk meg változást a retenciós időben különböző hőmérsékleten. Lítium-, magnézium-, és kalcium-ionnál a hőmérséklet emelésével a retenciós idők növekednek, míg ammónium- és kálium-ion esetében a hőmérséklet növelésével a retenciós idők csökkennek. Ezen tapasztalatok is alátámasztják azt, hogy a hőmérséklet változtatás hatása az elválasztásra ionfüggő. A retenciós időkben bekövetkezett esetleges változások mértékét befolyásolja a meghatározandó ion fajtája.



6. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a kation retenciós idejére [5]

Ezen diagram elkészítését (6. ábra) azért tartottuk fontosnak, mert előfordulhat a közvetlenül egymás mellett megjelenő ionoknál - ha nagy a koncentrációk közötti különbség, hogy - a nagyobb koncentrációban lévő ion a másik ion mennyiségi kiértékelését befolyásolja, vagy adott esetben az adott ion teljes meghatározását gátolja. Méréseink során a nátrium-ammónium-ionpár esetében ez a jelenség szinte minden minta típusnál megfigyelhető volt. Általában a vizekben jóval nagyobb mennyiségben mutatható ki a nátrium, mint az ammónium-ion. A különböző hőmérsékleteken elvégzett mérések eredményeiből kiemeltük a nátrium és az ammónium-ion retenciós idejeit és kiszámítottuk, hogy az egyes hőmérsékleteken a két ion retenciós idejének változása között, milyen eltérések figyelhetők meg. A kapott eredményeket a 6. ábrán mutatjuk be. Az ábrán a retenciós idők közötti különbségeket percben tüntettük fel.



7. ábra: A nátrium- és ammónium-ion retenciós ideje közötti különbség a kation standard oldatban a hőmérséklet függvényében [5]

A 7. ábrán megfigyelhető, hogy magasabb hőmérsékleten a két ion retenciós idejében történő különbségek csökkennek és láthatjuk, hogy a megjelenési idők közötti különbség 25°C-on a legnagyobb. A számos mérés sorozat elvégzése alkalmával azt tapasztaltuk, hogy a vízminta típusa befolyásolja az egyes ionok retenciós idejét, így a 2. táblázatban összefoglaltuk, hogy minta típusonként milyen eltérés figyelhető meg a két vizsgált ion között.

2. táblázat: A nátrium-és ammónium-ion retenciósi idejei közötti különbségek különböző hőmérsékleten

A nátrium-és ammónium-ion retenciósi idejei közötti különbségek különböző hőmérsékleten				
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
ivóvíz	43 s	41 s	39 s	38 s
hólé	44 s	42 s	41 s	39 s
felszíni víz	41 s	39 s	38 s	36 s
szennyvíz	44 s	42 s	41 s	39 s

A 2. táblázatban látható, hogy a vízminta típusok jellege csekély mértékben befolyásolja a retenciósi idők közötti eltéréseket.

Megállíthatjuk, hogy ha különböző vízminták pontosabb ammónium-ion koncentrációját akarjuk meghatározni, akkor célszerű nem csak az alpmódszerrel, de 25 °C-on is elvégezni a méréseinket.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás központi témája ionkromatográfias mérési paraméterek optimalálása, illetve különböző típusú vízminták vizsgálata során hatékony módszerfejlesztés a DIONEX ICS-3000 típusú duál ionkromatográfias rendszerre. A célunk az volt, hogy ionkromatográfias mérések alkalmával olyan módszereket dolgozzunk ki, amellyel növelhető a különböző típusú vízminták anionos és kationos komponenseinek elemzési pontossága és teljesítménye. Vizsgáltuk azt, hogy ha a kolonna tér hőmérsékletének változtatjuk, ez milyen hatást fejt ki a kationok elválasztásra.

A kapott eredmények tükrében megállapíthatjuk azt, hogy a kolonna hőmérsékletének változtatása hatást gyakorolhat az ionos komponensek elválasztására, a hőmérséklet változásának hatásai különböző mértékű változásokat indukálnak, azaz a változás ionfüggő.

Kationok vizsgálata során megállapítható, hogy az alpmérési módszer (30 °C-on végzett) megfelelő hatékonyságúnak bizonyult a vízminták elemzésénél, de ammónium-ion koncentráció mérésekor célszerű 25 °C-on is elvégezni a mérést, ha azt tapasztaljuk, hogy a vízminták magas nátrium-ion tartalma megakadályozza az ammónium-ion mennyiségének pontos kimutatását.

Jelen tanulmány folytatásaként további kísérletek elvégzését tervezzük különös tekintett a nátrium és az ammónium-ion pontosabb elválasztásának érdekében.

5. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Dr. Kőmíves József: Környezeti analitika, (2000.) Műegyetemi kiadó, Budapest.
- [2] Pungor Ernő: Analitikai kémia, (1998.) Tankönyvkiadó, Budapest.
- [3] James S. Fritz and Douglas T. Gjerde: Ionchromatography, (2009.); WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [4] Peter E, Jackson: Ion Chromatography in Environmental Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry, (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000).
- [5] Szabolcsik Andrea: Ionkromatográfias mérési paraméterek optimalálása a vízminta elemzésben (2013) Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék, Diplomaterv

„A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.”